

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302154

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 21/00 | K C Y | | C 0 8 L 21/00 | K C Y |
| C 0 8 K 5/00 | | | C 0 8 K 5/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-121766

(22) 出願日 平成8年(1996)5月16日

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 皆川 康久

兵庫県明石市二見町西二見44-5

(72) 発明者 晒 裕貴

和歌山県和歌山市太田107-17

(72) 発明者 上田 稔

大阪府和泉市光明台1-29-58

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 官能基加硫性ゴムと炭素-炭素二重結合加硫性ゴムとを含むゴム組成物を用いて、良好な機械的特性をもつゴム成形物をうること。

【解決手段】 (a) 少なくとも1種の官能基加硫性ゴムと該官能基加硫性ゴムを加硫しうる硬化剤とを、該官能基加硫性ゴムが加硫しない温度範囲内で混練りし、

(b) えられる混練物と少なくとも1種の炭素-炭素二重結合加硫性ゴムとを前記官能基加硫性ゴムが加硫しうる温度範囲内で混練りしながら前記官能基加硫性ゴムに加硫してえられるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 少なくとも 1 種の官能基加硫性ゴムと該官能基加硫性ゴムを加硫しうる硬化剤とを、該官能基加硫性ゴムが加硫しない温度範囲内で混練りし、

(b) えられる混練物と少なくとも 1 種の炭素-炭素二重結合加硫性ゴムとを前記官能基加硫性ゴムが加硫しうる温度範囲内で混練りしながら前記官能基加硫性ゴムを選択的に加硫してえられるゴム組成物。

【請求項 2】 前記官能基加硫性ゴムの官能基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアナート基、エポキシ基、ハロゲン原子（フッ素系ポリマー含む）、酸無水物基、エステル基、クロロスルホン基、メチロール基および／またはスルホン酸塩基である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】 前記硬化剤が有機硬化剤および／または無機硬化剤である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 4】 前記官能基加硫性ゴムが p-メチルスチレンとイソブチレンの共重合体の臭素化物である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 5】 前記官能基加硫性ゴムがクロロブチルゴムおよび／またはブロモブチルゴムである請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 6】 前記官能基加硫性ゴムがマレイン化エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムである請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 7】 前記有機硬化剤がポリアミン、ポリカルボン酸またはポリオールである請求項 3 記載のゴム組成物。

【請求項 8】 前記無機硬化剤が Mg、Zn、Ca もしくは Ba の二価の金属の酸化物、炭酸塩または水酸化物である請求項 3 記載のゴム組成物。

【請求項 9】 前記有機硬化剤が N、N'-ジエチルチオ尿素である請求項 7 記載のゴム組成物。

【請求項 10】 前記有機硬化剤がジアミノジフェニルエーテルである請求項 7 記載のゴム組成物。

【請求項 11】 前記 (a) の混練温度範囲が 40～95℃であり、(b) の混練温度範囲が 100～140℃である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 12】 前記 (a) の混練温度範囲が 60～80℃であり、(b) の混練温度範囲が 100～120℃である請求項 1 記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、官能基加硫性ゴムと炭素-炭素二重結合加硫性ゴム（以下、「二重結合加硫性ゴム」ともいう）を含むゴム組成物であって、ゴム成形物に良好な機械的特性を付与することのできるゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ゴム成分として単一のゴムを使用

するゴム組成物ではえられない性能を引き出すために、2 種類以上のゴムをブレンドするという手法が古くから行なわれている。また、えられるゴム成形物の加工性の向上や原材料のコストダウンを図るためにも 2 種類以上のゴムをブレンドするという手法が行なわれてきており、たとえば、タイヤトレッド用ゴム組成物として二重結合加硫性ゴムであるスチレン-ブタジエンゴムと同じく二重結合加硫性ゴムであるブタジエンゴムをブレンドしたものが、タイヤサイドウォール用ゴム組成物として二重結合加硫性ゴムであるスチレン-ブタジエンゴムと官能基加硫性ゴムであるエチレン-プロピレン-非共役ジエンゴムをブレンドしたものがある。

【0003】 しかし、官能基加硫性ゴムと二重結合加硫性ゴムとをブレンドしたゴム組成物は、該官能基加硫性ゴムと二重結合加硫性ゴムの加硫速度に著しい相違があるため、未加硫状態の官能基加硫性ゴムを含むゴム成形物が生じることになり、ゴム成形物の機械的特性が低下する傾向にあるのが一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上のような問題点を鑑み、本発明の目的は、官能基を有する少なくとも 1 種の官能基加硫性ゴムおよび少なくとも 1 種の二重結合加硫性ゴムを含むゴム組成物であって、良好な機械的特性を有するゴム成形物を与えることのできるゴム組成物を提供することにある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

(a) 少なくとも 1 種の官能基加硫性ゴムと該官能基加硫性ゴムを加硫しうる硬化剤とを、該官能基加硫性ゴムが加硫しない温度範囲内で混練りし、(b) えられる混練物と少なくとも 1 種の炭素-炭素二重結合加硫性ゴムとを前記官能基加硫性ゴムが加硫しうる温度範囲内で混練りしながら前記官能基加硫性ゴムに加硫してえられるゴム組成物に関する。

【0006】 前記官能基加硫性ゴムの有する官能基としては水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアナート基、エポキシ基、酸無水物基、ハロゲン原子、エステル基、クロロスルホン基、スチロール基および／またはスルホン酸塩基であるのが好ましく、硬化剤としては有機硬化剤および／または無機硬化剤を用いることができる。

【0007】 官能基加硫性ゴムとしては p-メチルスチレンとイソブチレンの共重合体の臭素化物、クロロブチルゴムおよび／もしくはブロモブチルゴムまたはマレイン化エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム (EPDM) であるのが好ましい。

【0008】 有機硬化剤としてはポリアミン、ポリカルボン酸またはポリオール、無機硬化剤としては Mg、Zn、Ca もしくは Ba の二価の金属の酸化物、炭酸塩または水酸化物があげられる。有機硬化剤は N、N'-ジ

エチルチオ尿素またはジアミノジフェニルエーテルであるのが好ましい。

【0009】また前記(a)の混練温度範囲が40～95℃であり、(b)の混練温度範囲が100～140℃であるのが好ましく、さらには、前記(a)の混練温度範囲が60～80℃であり、(b)の混練温度範囲が100～120℃であるのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、(a)少なくとも1種の官能基加硫性ゴムと該官能基加硫性ゴムを加硫しうる硬化剤とを、該官能基加硫性ゴムが加硫しない温度範囲内で混練りし、(b)えられる混練物と少なくとも1種の炭素-炭素二重結合加硫性ゴムとを前記官能基加硫性ゴムが加硫しうる温度範囲内で混練りしながら前記官能基加硫性ゴムに加硫してえられるゴム組成物に関する。

【0011】本発明において官能基加硫性ゴムと二重結合加硫性ゴムとは、前者は官能基が架橋点となり、後者は炭素-炭素二重結合が架橋点となる点で異なる。

【0012】官能基加硫性ゴムは官能基が架橋点となりうるものであればよい。炭素-炭素二重結合を有していてもよいが、そのばあい、不飽和度が50以下、好ましくは30以下であるのがよく、さらに官能基が特異的に架橋点となりうるためにも25以下の低不飽和(高飽和)であるのが好ましい。また、換言すると、官能基加硫性ゴムはイオウで加硫できない、またはしにくものである。

【0013】官能基加硫性ゴムの官能基導入前のゴム(以下、「飽和ゴム」ということもある)としては、たとえば、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、EPDM、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、

塩素化ポリエチレン、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体ゴムの臭素化物、クロロブレンゴム、ブタジエンゴムおよび天然ゴムなどがあげられ、必要な官能基を導入後それぞれが有する特性に応じて二重結合加硫性ゴムとブレンドされる。

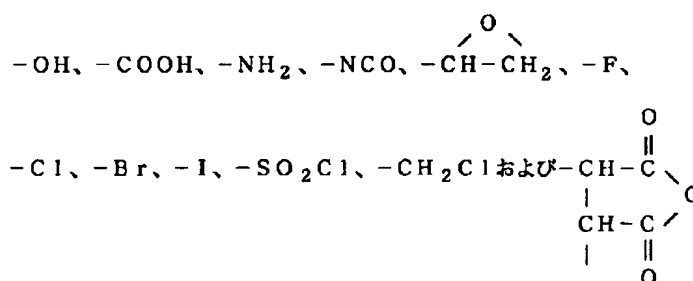
【0014】たとえば、エチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用するときは耐候性という性質、EPDMを使用するときは耐候性および耐熱性という性質、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムまたはイソブチレン-p-メチルスチレン共重合体ゴムを使用するときは耐候性、耐熱性および空気不透過性という性質をそれぞれブレンド後のゴム組成物に付与することができる。

【0015】これらの飽和ゴムにはイオウ以外の硬化剤で加硫(架橋)を可能にするために官能基が導入され官能基加硫性ゴムとされる。ただし、たとえばフッ素ゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ハロゲン化ブチルゴム、クロロブレンゴム、イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体の臭素化物のばあいは、必ずしも官能基を新たに導入しなくてもよい。

【0016】前記官能基加硫性ゴムの有する官能基としては、イオウ以外の硬化剤による官能基加硫性ゴムの加硫(架橋)を可能にするものであればよく、たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアナート基、エポキシ基、酸無水物基、ハロゲン原子、エステル基、クロロスルホン基、メチロール基および/またはスルホン酸塩基などがあげられ、具体的には

【0017】

【化1】



【0018】などがあげられる。

【0019】官能基の種類は飽和ゴムの種類、二重結合加硫性ゴムの種類などに合わせて選定すればよく、飽和ゴムがたとえばエチレン-プロピレン共重合体ゴムおよびEPDMのばあいは無水マレイン酸基、天然ゴムおよびブタジエンゴムのばあいはエポキシ基が好ましい。

【0020】前記飽和ゴムに官能基を導入する方法としては一般的に用いられている方法でよく、たとえば水酸基を導入するには、飽和ゴム中のわずかな二重結合を利用する、いわゆるオキシ水銀化-脱水銀法またはヒドロボレーション酸化法、および飽和ゴムがハロゲン含有物

のときは加水分解法がある。カルボキシル基を導入するには第一アルコールを過マンガン酸カリウムなどで酸化する方法、またはグリニャー試薬を用いる炭酸化法などがある。アミノ基を導入するには、アルコール性水酸基をハロゲン化してアミノ化する方法、p-メチルスチレンの臭素化物をニトリル化して還元する方法などがある。エポキシ基を導入するには、ギ酸と過酸化水素水を用いる方法がある。

【0021】EPDMに無水マレイン酸基を導入するばあいは、ラジカル開始剤と無水マレイン酸を用いて、いわゆる“Ene”反応によって導入する方法などがあ

る。

【0022】官能基は飽和ゴムに架橋点を与えて官能基加硫性ゴムとする役割をもち、官能基の量は用途によって適宜選定すればよいが、通常100ユニット当り0.5～50個、好ましくは1～10個存在すればよい。なお、官能基の量が多くても、架橋密度は硬化剤の量でもコントロール可能である。

【0023】市販されている官能基加硫性ゴムとしては、たとえばエクソン化学社製のEXXPRO 90-10（臭素化イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体ゴム）、ユニロイヤル・ケミカル社製のROYAL TAF 465（マレイン化エチレン-プロピレン-ジェン共重合体ゴム）、ガスリー社製のENR50（エポキシ化天然ゴム：エポキシ化率50%）などがあり、これらの官能基加硫性ゴムを本発明において用いることができる。

【0024】本発明において硬化剤は、前記官能基加硫性ゴム中に存在する官能基を分子間で架橋させ加硫させるものであり、該官能基と特異的に反応する化合物が用いられる。そうした硬化剤として有機硬化剤および無機硬化剤（イオウを除く）をそれぞれ単独で、または併用して用いてもよい。

【0025】有機硬化剤としてはN、N'-ジエチルチオ尿素、N-フェニル-N'-（1，3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミンおよび4，4'-ジアミノ-ジフェニルエーテルなどのポリアミン；スベリン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸およびマレイン酸などのポリカルボン酸；エチレングリコールおよびプロピレングリコールなどのポリオール；2，4-トリレンジイソシアネートおよびジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネートなどのポリイソシアネートなどがあげられる。官能基加硫性ゴムの官能基がたとえばカルボキシル基、ハロゲン原子および水酸基のばあいにはポリアミンを、アミノ基およびエポキシ基のばあいにはポリカルボン酸を、アミノ基のばあいにはポリオールまたはポリイソシアネートを硬化剤として用いるのが好ましい。

【0026】無機硬化剤としては、Mg、Zn、CaおよびBaなどの二価の金属の酸化物、炭酸塩ならびに水酸化物などがあげられ、官能基加硫性ゴムの官能基がたとえばハロゲン原子のばあいこれらの無機硬化剤を用いるのが好ましい。

【0027】官能基加硫性ゴムと有機硬化剤の混練割合としては、官能基加硫性ゴム100重量部に対して有機硬化剤0.1～10重量部、混練時間の短縮という点から好ましくは0.5～10重量部、ゴムの物性の向上という点からさらに好ましくは0.1～3重量部であるのがよい。また、官能基加硫性ゴムと無機硬化剤の混練割合としては、官能基加硫性ゴム100重量部に対して無機硬化剤2～20重量部、混練時間の短縮という点から好ましくは5～20重量部、ゴムの物性の向上という

点からさらに好ましくは2～8重量部であるのがよい。

【0028】さらに、有機硬化剤および無機硬化剤を併用するばあいは、官能基加硫性ゴム100重量部に対して有機硬化剤0.1～3部および無機硬化剤2～8部、混練時間の短縮という点から好ましくは有機硬化剤1～3重量部および無機硬化剤2～8重量部、ゴム物性の向上という点からさらに好ましくは有機硬化剤0.1～2重量部および無機硬化剤2～5重量部を混練りするのがよい。

【0029】この段階でその他の成分、たとえばステアリン酸などの加硫促進剤、プロセスオイル、充填剤および老化防止剤などを、本発明のゴム組成物からえられるゴム成形物の機械的特性を低下させない程度添加してもよい。

【0030】前記（a）の混練りの方法としては、官能基加硫性ゴムを加硫させず、かつえられるゴム組成物の加工性を悪化させない温度範囲内、加工性の向上という点から好ましくは60～90℃、物性の改善という点からさらに好ましくは40～80℃の温度範囲内で、また、物性を安定させるという点からオープンロール、または加工性および作業性を高めるという点から好ましくはパンバリーミキサーを用いて行なうのがよい。

【0031】ついで（b）工程において、官能基加硫性ゴムと硬化剤を混練したのち、この混練物と二重結合加硫性ゴムとを混練し、官能基加硫性ゴムを選択的に加硫する。

【0032】二重結合加硫性ゴムは、炭素-炭素二重結合が架橋点となるものであればよい。官能基を有していてもよいが、そのばあい官能基含有量が少ない方がよく、好ましくは100ユニット当り0.1～5個であるのがよい。また、炭素-炭素二重結合含有量が多い方がよく、二重結合加硫性ゴムの不飽和度は50以上、好ましくは70以上であるのがよく、とくに官能基を有するばあいには90以上であるのがよい。

【0033】前記二重結合加硫性ゴムとしては、たとえば、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレングム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムなどがあげられ、それぞれが有する特性に応じて前記官能基加硫性ゴムとブレンドされる。たとえば、天然ゴムを使用するときは高強度という性質、スチレン-ブタジエンゴムを使用するときには高温練りの安定性およびタイヤグリップの向上という性質、ブタジエンを使用するときには低温特性がよいという性質をそれぞれゴム成形物に付与することができる。

【0034】前記（a）でえられた混練物と二重結合加硫性ゴムの混練割合としては前記官能基加硫性ゴム100重量部に対して二重結合加硫性ゴム50～400重量部、官能基加硫性ゴムの特性を出すという点から好ましくは50～100重量部、加工性を向上させる点からさ

らに好ましくは100～400重量部である。かかるブレンド物を混練りし官能基加硫性ゴムを選択的に加硫してえられるゴム組成物が本発明のゴム組成物である。また、この選択的加硫を伴う混練りの際にも、その他の成分としてたとえばステアリン酸などの加硫促進剤、プロセスオイル、充填剤および老化防止剤などを、本発明のゴム組成物からえられるゴム成形物の機械的特性を低下させない程度配合してもよい。

【0035】前記(b)においては、前記官能基加硫性ゴムと二重結合加硫性ゴムのブレンド物中の官能基加硫性ゴムのみを選択的に加硫させる。

【0036】選択的加硫は、前記官能基加硫性ゴムが加硫しはじめ、かつえられるゴム組成物の劣化を招かない温度範囲内、たとえば天然ゴムを使用するばあいは好ましくは100～120℃、混練時間の短縮という点からさらに好ましくは110～130℃の温度下で前記

(a)の混練りと同様の手段および方法で混練りすることにより達成される。また、加工性と、作業性の向上という点からバンバリミキサー中で混練りすることが好ましい。

【0037】えられたゴム組成物は二重結合加硫性ゴムをマトリックスとし、その中に加硫された官能基加硫性

ゴムが均一に存在している状態のものである。

【0038】本発明のゴム組成物を、通常、ロール、押出しなどの成形法により成形したのち最終的に二重結合加硫性ゴムを加硫することにより、機械的特性に優れたゴム成形物がえられる。

【0039】二重結合加硫性ゴムの加硫は、たとえば二重結合加硫性ゴム用の加硫剤であるイオウを所定量（たとえば0.5～2 P H R）ゴム組成物に加え、要すればステアリン酸などの加硫促進剤、プロセスオイル、充填剤および老化防止剤などを適宜配合して混練りし、成形したのち加熱することにより行なえばよい。

【0040】本発明のゴム組成物の用途としては、官能基加硫性ゴムと二重結合加硫性ゴムの組合せと配合割合、加硫剤（硬化剤）の種類と量などにより、多種多様な用途が考えられるが、たとえばタイヤサイドウォール（マレイン化EPDMと天然ゴム）、タイヤトレッド（EXXPROと天然ゴム）、インナーライナー、ケースなどがある。

【0041】本発明においては、ゴム組成物の組成および混練条件として、たとえばつぎのようなものを好ましくあげることができる。

【0042】

(例1)

| | |
|-------------------------------|----------|
| 官能基加硫性ゴム (EXXPROまたはマレイン化EPDM) | 100重量部 |
| 有機硬化剤 (ジアミン) | 0.1～2重量部 |
| 無機硬化剤 (ZnOまたはMgO) | 3～6重量部 |
| 二重結合加硫性ゴム (天然ゴムまたはSBR) | 20～80重量部 |
| 工程(a)の混練温度 | 60～80℃ |
| 工程(a)の混練時間 | 2～8時間 |
| 工程(b)の選択的加硫温度 | 100～120℃ |
| 工程(b)の選択的加硫時間 | 2～8時間 |

このものによれば、良好な機械的特性だけでなく、耐候性、耐熱性、耐ガス透過性および接着性という性質を有するゴム成形物をうることができるという点で有利であ

る。

【0043】

(例2)

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 官能基加硫性ゴム (EXXPROまたはマレイン化EPDM) | 100重量部 |
| 有機硬化剤 (ジアミン) | 0.5～2重量部 |
| 無機硬化剤 (ZnO) | 3～5重量部 |
| 二重結合加硫性ゴム (SBR) | 50～400重量部 |
| 工程(a)の混練温度 | 60～80℃ |
| 工程(a)の混練時間 | 2～8時間 |
| 工程(b)の選択的加硫温度 | 110～130℃ |
| 工程(b)の選択的加硫時間 | 2～8時間 |

このものによれば、良好な機械的特性だけでなく、耐ガス透過性および耐熱性という性質を有するゴム成形物を

うることができるという点で有利である。

【0044】

(例3)

| | |
|-----------------------|------------|
| 官能基加硫性ゴム (エポキシ化ブタジエン) | 100重量部 |
| 有機硬化剤 (ジアミンまたはジカルボン酸) | 0.5～2重量部 |
| 無機硬化剤 (ZnO) | 3～5重量部 |
| 二重結合加硫性ゴム (天然ゴム) | 100～400重量部 |

| | |
|-----------------|----------|
| 工程 (a) の混練温度 | 50～80℃ |
| 工程 (a) の混練時間 | 2～5時間 |
| 工程 (b) の選択的加硫温度 | 100～130℃ |
| 工程 (b) の選択的加硫時間 | 2～5時間 |

このものによれば、良好な機械的特性だけでなく、低温特性、ウェットグリップおよびアイスグリップに優れたゴム成形物（タイヤ）をうることができるという点で有

利である。

【0045】

(例4)

| | |
|-----------------------|-----------|
| 官能基加硫性ゴム（エピクロルヒドリンゴム） | 100重量部 |
| 有機硬化剤（ジアミン） | 1～3重量部 |
| 無機硬化剤（ZnOまたはMgO） | 3～5重量部 |
| 二重結合加硫性ゴム（SBR） | 50～400重量部 |
| 工程 (a) の混練温度 | 60～85℃ |
| 工程 (a) の混練時間 | 2～8時間 |
| 工程 (b) の選択的加硫温度 | 110～130℃ |
| 工程 (b) の選択的加硫時間 | 2～8時間 |

このものによれば、良好な機械的特性だけでなく、空気透過性が低いという性質を有するゴム成形物をうることができるという点で有利である。

【0046】

【実施例】つぎに、本発明のゴム組成物の製法を実施例にもとづいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0047】実施例1～3

表1に示す割合および条件でそれぞれロールまたはバンバリーミキサーを用いて混練物A～Cをえた。なお、官能基加硫性ゴム1はエクソン化学社製のEXXPRO 90-10、官能基加硫性ゴム2はユニロイヤル・ケミカル社製のROYALTAF 465、硬化剤1はN-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、硬化剤2はN,N'-ジエチルチオ尿素、硬化剤3はジアミノフェニルエーテルを用いた。

【0048】ついで、えられた混練物A～Cを用いて、表2に示す割合および条件でバンバリーミキサーにより混練りおよび選択的加硫をすることにより、本発明のゴム組成物をえた。なお二重結合加硫性ゴムは天然ゴムである。

【0049】

【表1】

表 1

| | | 実施例1 (混練物A) | 実施例2 (混練物B) | 実施例3 (混練物C) |
|-------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| | 官能基加硫性ゴム1 (重量部) | 100 | 100 | — |
| | 官能基加硫性ゴム2 (重量部) | — | — | 100 |
| | 硬化剤1 (重量部) | 3 | — | — |
| | 硬化剤2 (重量部) | — | 0.25 | — |
| | 硬化剤3 (重量部) | — | — | 1 |
| | ZnO (重量部) | 3 | 1.5 | — |
| | ステアリン酸 (重量部) | 1 | 1 | 1 |
| | 手段 | ロール | バンバリー | バンバリー |
| 混練り条件 | 温度 (℃) | 50 | 65 | 65 |
| | 時間 (分) | 5 | 2 | 2 |

【0050】

【表2】

表 2

| | 実施例 1 (ゴム 組成物 A) | 実施例 2 (ゴム 組成物 B) | 実施例 3 (ゴム 組成物 C) |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 混練物 A (重量部) | 20 | - | - |
| 混練物 B (重量部) | - | 20 | - |
| 混練物 C (重量部) | - | - | 20 |
| 天然ゴム (重量部) | 80 | 80 | 80 |
| ステアリン酸 (重量部) | 1 | 1 | 1 |
| 混練り (選択的加硫) の条件 | 手段 | バンバリー | バンバリー |
| | 温度 (℃) | 140 | 100 |
| | 時間 (分) | 8 | 8 |

【0051】比較例 1～3

表 3 に示す割合および条件でバンバリーミキサーを用いて比較ゴム組成物 D～F をえた。

【0052】

【表 3】

表 3

| | 比較例 1 (ゴム組成物 D) | 比較例 2 (ゴム組成物 E) | 比較例 3 (ゴム組成物 F) |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 官能基加硫性ゴム 1 (重量部) | 20 | 20 | - |
| 官能基加硫性ゴム 2 (重量部) | - | - | - |
| 天然ゴム (重量部) | 80 | 80 | 80 |
| ステアリン酸 (重量部) | 1 | 1 | 1 |
| ZnO (重量部) | 0.6 | - | - |
| 老防 13 (重量部) | 0.6 | - | - |
| 混練り の条件 | 温度 (℃) | 140 | 100 |
| | 時間 (分) | 8 | 8 |

老防 13 : N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)
-p-フェニレンジアミン

【0053】実施例 4

えられたゴム組成物 A～C および比較ゴム組成物 D～F それぞれ 100 重量部を用いて表 4 に示す割合および条件でロールを用いて混練し、まだ加硫していない二重結合加硫性ゴムを加硫するため、油圧プレスを用いて加硫圧 100 kgf/cm²、加硫温度 150℃、加硫時間 40 分の条件で加硫成形し、ゴム成形物 A～C および比較ゴム組成物 D～F をえた。

【0054】ゴム成形物 A～F の、100% 伸長時応力

(M100) (kgf/cm²)、引張張り強度 (Tb) (kgf/cm²)、伸び (Eb) (%) および硬度 (Hs) (JIS A) を、JIS K 6251 の試験方法にしたがってダンベル状試験片を作製した後、引張強度 500 mm/min の条件で測定した。結果を表 5 に示す。

【0055】

【表 4】

表 4

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ゴム組成物 (A) (重量部) | 100 | - | - | - | - | - |
| ゴム組成物 (B) (重量部) | - | 100 | - | - | - | - |
| ゴム組成物 (C) (重量部) | - | - | 100 | - | - | - |
| ゴム組成物 (D) (重量部) | - | - | - | 100 | - | - |
| ゴム組成物 (E) (重量部) | - | - | - | - | 100 | - |
| ゴム組成物 (F) (重量部) | - | - | - | - | - | 100 |
| 硬化剤 2 (重量部) | - | - | - | - | 0.05 | - |
| 硬化剤 3 (重量部) | - | - | - | - | - | 0.2 |
| 硫黄(重量部) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 促進剤 Ns (重量部) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 促進剤 Cz (重量部) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ZnO | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

NS : N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスル
フェンアミド

CZ : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスル
フェンアミド

【0056】

【表5】

表 5

| | 実施例1 (ゴム 成形物A) | 実施例2 (ゴム 成形物B) | 実施例3 (ゴム 成形物C) | 比較例1 (ゴム 成形物D) | 比較例2 (ゴム 成形物E) | 比較例3 (ゴム 成形物F) |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| M100 (kgf/m ²) | 8.0 | 8.2 | 10.8 | 7.9 | 8.5 | 10.4 |
| Tb (kgf/m ²) | 205 | 250 | 295 | 170 | 174 | 201 |
| Eb (%) | 819 | 780 | 756 | 764 | 769 | 698 |
| Ms (JIS A) | 34 | 35 | 43 | 32 | 33 | 41 |

【0057】

【発明の効果】本発明の、あらかじめ官能基加硫性ゴムと硬化剤とを混練りし、ついで二重結合加硫性ゴムと混

練りして選択的加硫により該官能基加硫性ゴムを加硫させることによりえられるゴム組成物によれば、機械的特性が改善されたゴム成形物をうることができる。